

1/7/5

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

010302846 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 1995-204106/ 199527

**Adhesive dispersion for cold-setting adhesive for locking screws -  
contg. organic peroxide, reducer, and alkoxy silane and obtd. by emulsion  
dispersing monomer pref. dimethacrylate of polyethylene glycol in water  
for non-cohesive coat.**

Patent Assignee: TOA GOSEI CHEM IND LTD (TOAG )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
-----------	------	------	-------------	------	------	------

JP 7118610	A	19950509	JP 93285900	A	19931020	199527 B
------------	---	----------	-------------	---	----------	----------

Priority Applications (No Type Date): JP 93285900 A 19931020

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

JP 7118610	A	6	C09J-004/02		
------------	---	---	-------------	--	--

Abstract (Basic): JP 7118610 A

An adhesive dispersion obtd. by emulsion-dispersing a monomer having acryloyl gp(s). and/or methacryloyl gp(s). in water with a protective colloid comprising a water polymer contains 0.2-10 wt.% of organic peroxide (A), which is included in microcapsules; 0.1-5 wt.% of reducer (B) which composes a redox together with the peroxide (A); and 0.1-5 wt.% of alkoxy silane (C) having amino gp.; as against 100 wt.% of the monomer.

USE - As a cold-setting adhesive for locking screws.

ADVANTAGE - The adhesive dispersion can compose non-cohesive coats.

Dwg.0/0

Derwent Class: A12; A81; E19; G03

International Patent Class (Main): C09J-004/02

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-118610

(43) 公開日 平成7年(1995)5月9日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 4/02	J B M			

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平5-285900

(22) 出願日 平成5年(1993)10月20日

(71) 出願人 000003034

東亜合成株式会社

東京都港区西新橋1丁目14番1号

(72) 発明者 磯部 安司

愛知県名古屋市中区船見町1番地の1 東  
亜合成化学工業株式会社名古屋総合研究所  
内

(54) 【発明の名称】 水分散型接着剤組成物

(57) 【要約】

【構成】 水性重合体からなる保護コロイドにより (メタ) アクリロイル基を有する単量体を水中に乳化分散させた液からなり、マイクロカプセル化された有機過酸化物、還元剤およびアミノ基を有するアルコキシシランを、それぞれ特定量含有する水分散型接着剤組成物。

【効果】 本発明の水分散型接着剤組成物は、それを被着体に塗布して得られる接着剤皮膜が被着体との密着性に優れ、ネジの弛み止め用接着剤として使用された場合に、ネジを締め付けるとき接着剤皮膜が脱離しないので、信頼性の高い弛み止めが可能である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水性重合体からなる保護コロイドによりアクリロイル基および/またはメタクリロイル基を有する単量体を水中に乳化分散させた液からなり、該単量体の100重量部当たり、有機過酸化物0.2～10重量部、該有機過酸化物とレドックスを形成する還元剤0.1～5重量部およびアミノ基を有するアルコキシシラン0.1～5重量部を含有し、かつ前記有機過酸化物がマイクロカプセルに内包されている水分散型接着剤組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、水分散型の常温硬化接着剤に関するものであり、さらに詳しくは、被着材表面上に粘着性のない接着剤皮膜を形成し得る一液型接着剤に関するものであり、例えばネジの弛み止め用接着剤として好適に使用できる。

## 【0002】

【従来の技術】ボルト・ナットの弛み止めに接着剤を適用する場合、通常多数個のボルトまたはナットに対し一度に接着剤を塗布して接着剤皮膜を形成させ、該皮膜における接着能が維持されている期間内に、得られたボルトまたはナットを使用するという方法が採用されている。従来、上記の用途には、アクリロイル基および/またはメタクリロイル基を有する単量体を主体とし、それに必要に応じ過酸化物および還元剤等の硬化剤が配合された一液型アクリル系嫌気性接着剤組成物が用いられてきた。

【0003】上記接着剤組成物としては、媒体が有機溶剤のものと水性溶剤のものが知られており、用途によって使い分けられているが、最近では有機溶剤による環境汚染および人体に対する毒性の問題から、ネジの弛み止め用接着剤の分野等においても、水性のアクリル系嫌気性接着剤が望まれている。

【0004】しかしながら、水性のアクリル系嫌気性接着剤によれば、被着材表面上に形成された接着剤皮膜の密着性に問題があり、一例を挙げて説明すると、アクリル系単量体の水性乳化液中に、過酸化物のマイクロカプセル体および還元剤が添加された水分散型接着剤（特開平1-65182号公報）では、ボルトとナットの固着用接着剤として用いた場合、ボルト表面に形成された接着剤皮膜がナットを締め付ける際に離脱することがあり、信頼性に劣るという問題があった。

【0005】本発明においては、水分散型接着剤組成物であって、被着材に対する密着性に優れる接着剤皮膜を形成する接着剤組成物を提供することを目的とした。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、水性重合体からなる保

護コロイドによりアクリロイル基および/またはメタクリロイル基を有する単量体（以下「（メタ）アクリレート単量体」または単に「（メタ）アクリレート」と称する。）を水中に乳化分散させた液からなり、該単量体の100重量部当たり、有機過酸化物0.2～10重量部、該有機過酸化物とレドックスを形成する還元剤0.1～5重量部およびアミノ基を有するアルコキシシラン0.1～5重量部を含有し、かつ前記有機過酸化物がマイクロカプセルに内包されている水分散型接着剤組成物である。以下、本発明を詳細に説明する。

## 【0007】○（メタ）アクリレート単量体

本発明においては、分子中にアクリロイル基もしくはメタクリロイル基〔以下これらを（メタ）アクリロイル基と総称する〕を1個または複数個有する（メタ）アクリレート単量体が使用される。分子中に（メタ）アクリロイル基を1個有する単量体としては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、アリル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、メトキシエチル（メタ）アクリレート、エトキシエチル（メタ）アクリレート、n-ブトキシエチル（メタ）アクリレート、スルホプロピル（メタ）アクリレート、スルホエチル（メタ）アクリレート、アセトキシエチル（メタ）アクリレートおよびメチルカルビノール（メタ）アクリレート等が挙げられる。

【0008】（メタ）アクリロイル基を複数個有する単量体としては、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,3-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、多塩基酸とポリオール及び（メタ）アクリル酸を脱水縮合しポリエステル化反応により得られるポリエステルジ（メタ）アクリレート、エポキシ化ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、エチレングリコール、ジエチレングリコール又はトリエチレングリコールとエポキシ化ビスフェノールAからなる縮合体と（メタ）アクリル酸より得られるジ（メタ）アクリレート、ジイソシアネート、グリコールおよびヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートより得られるポリウレタンジ（メタ）アクリレート等のジ（メタ）アクリレート；更にグリセリン、トリメチロールプロパンまたはペンタエリスリトール等の多価アルコールと（メタ）アクリル酸の反応によって得られる（メタ）アクリロイル基を3個以上有する単量体等が挙げられる。

【0009】上記（メタ）アクリレート単量体のうち、接着力が大きくかつポットライフの長い接着剤皮膜が得られる点で、エチレングリコール、トリエチレングリコール又はテトラエチレングリコールのジ（メタ）アクリ

レート；エチレングリコール、ジエチレングリコール又はトリエチレングリコールとエポキシ化ビスフェノールAからなる縮合体と（メタ）アクリル酸より得られるジ（メタ）アクリレートが好ましい。

【0010】なお、本発明におけるポットライフは以下の期間である。すなわち、本発明の水分散型接着剤組成物は、被着材表面上に非粘着性の接着剤皮膜を形成させることができ、得られた接着剤付き材料は、実際に使用されるまでの期間、接着性のある状態を維持する。その接着性の持続する期間をポットライフという。本発明の接着剤組成物においては、有機過酸化物がマイクロカプセルに内包されており、それから形成される接着剤皮膜においても、（メタ）アクリレート単量体と有機過酸化物がマイクロカプセルの隔壁により隔離されているために、ポットライフが比較的長い。

【0011】○保護コロイド形成用の水性重合体

本発明における（メタ）アクリレート単量体は、水性重合体からなる保護コロイドにより水中に乳化分散させて使用される。（メタ）アクリレート単量体を水性乳化させる手段として、水性重合体からなる保護コロイドを使用することにより、被着材表面に接着剤を塗布したとき非粘着性の接着剤皮膜が得られる。

【0012】保護コロイド用に用いる好ましい水性重合体としては、（メタ）アクリル酸単量体単位を20～50重量%含むアクリル酸エステル系樹脂、酢酸ビニル系共重合体或いはメチルビニルエーテル系共重合体、ポリビニルピロリドン、ケン化度が70～99モル%のポリビニルアルコール、エチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、メトキシヒドロキシプロピルセルロース、エチレン・マレイン酸無水物共重合体、水溶性または水とアルコールとの混合溶媒に可溶なコポリアミド、尿素樹脂、メラミン樹脂、或いはポリエチレンオキシドとポリプロピレンオキシドとのブロック共重合体等の水溶性または水分散性重合体が挙げられる。

【0013】得られる接着剤組成物の接着強度が大きく、ポットライフも長い点で、より好ましい水性重合体は、ケン化度が70～99モル%のポリビニルアルコールまたは水系溶剤に可溶なコポリアミドであり、特に好ましくは、それらの併用である。水性重合体の数平均分子量としては、3000～100000が好ましい。

【0014】上記水性重合体を用いて（メタ）アクリレート単量体を水性乳化させるには、水性重合体の水溶液または分散液を高速で攪拌し、その中に（メタ）アクリレート単量体を徐々に添加すればよい。上記水性乳化の操作において、（メタ）アクリレート単量体、水および水性重合体の好ましい使用割合は、（メタ）アクリレート単量体の100重量部当たり、水50～250重量部および水性重合体0.5～30重量部であり、水性重合体のさらに好ましい量は2～20重量部である。このようにして得られる（メタ）アクリレート単量体の水性乳

液は、通常B型粘度計による20rpmでの粘度が500～80000cpsで、また単量体の油滴の径は1～200μmとなる。

【0015】（メタ）アクリレート単量体の水性乳化において、所望によりアルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルスルホコハク酸塩、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテルおよびソルビタン脂肪酸エステル等の低分子量界面活性剤を使用してもよい。

【0016】○有機過酸化物

本発明において好ましい有機過酸化物としては、クメンハイドロパーオキシド、t-ブチルハイドロパーオキシド、1,1,3,3-テトラメチルブチルハイドロパーオキシド等のハイドロパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド等のケトンパーオキシド、ジクミルパーオキシド、1,3-ビス（t-ブチルパーオキシイソプロピル）ベンゼン等のジアルキルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ビス（ベンゾイルパーオキシ）ヘキサン、t-ブチルジパーアジペート等のパーオキシエステルおよびベンゾイルパーオキシド、バラクロロベンゾイルパーオキシド、m-トルオイルパーオキシド等のジアシルパーオキシドが挙げられる。レドックス反応性が強く接着性の高い接着剤を与える点で、ベンゾイルパーオキシドまたはm-トルオイルパーオキシドがさらに好ましい。

【0017】有機過酸化物の使用量は、（メタ）アクリレート単量体100重量部当たり、0.2～10重量部であり、好ましくは0.5～4重量部である。0.2重量部に満たないときは接着性能が充分に発揮されず、他方10重量部を超える場合は接着剤組成物のポットライフが著しく低下する。

【0018】有機過酸化物は、マイクロカプセル体として添加されるが、そのマイクロカプセル化方法としては、界面重合法が好ましい。具体的には、尿素とホルマリンまたはメラミンとホルマリンを反応させて得られるプレポリマー水溶液に、粉末状の有機過酸化物を分散させた後、水溶液のpHを2～3に下げかつ温度を40～50℃に維持すれば、過酸化物の粉末を核として上記プレポリマーの重縮合が進行して水に不溶化したマイクロカプセルが得られる。カプセルの粒径は5～100μmが好ましく、またカプセルに内包される過酸化物の量は、カプセルの重量に対し5～30重量%が好ましい。

【0019】○還元剤

通常のレドックス系ラジカル重合開始剤を有機過酸化物とともに形成する還元剤が使用でき、エチレンチオ尿素、ジメチルp-トールイジン、p-トリルジエタノールアミンおよびo-スルホ安息香酸イミド等が好ましく使用できる。還元剤の量は、（メタ）アクリレート単量

体100重量部当たり、0.1~5重量部が必要で、好ましくは0.2~2重量部である。さらに、有機過酸化物に対する比率は、有機過酸化物100重量部当たり10~500重量部が好ましい。還元剤の量が、単量体100重量部当たり0.1重量部未満であると室温下での接着速度が著しく低下し、他方5重量部を超えると接着剤組成物のポットライフが著しく短くなる。

【0020】○アミノ基を有するアルコキシシラン（以下アミノシランという）

本発明において好ましいアミノシランは、アミノプロピルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシラン、3-（N-アリル-N-グリジリル）アミノプロピルトリメトキシシラン、N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルトリス（トリメチルロキシ）シラン、 $\alpha$ , $\omega$ -ビス（3-アミノプロピル）ポリジメチルシロキサン、N-グリジリル-N, N-ビス（3-（トリメトキシシリル）プロピル）アミン、N-（3-（トリメトキシシリル）プロピル）トリエチレンテトラミンおよびN-3-トリメトキシシリル-m-フェニレンジアミン等が挙げられる。

【0021】アミノシランの使用量は、（メタ）アクリレート単量体100重量部当たり、0.1~30重量部であり、好ましくは0.5~10重量部である。アミノシランの量が、0.1重量部未満であると得られる接着剤組成物を被着材表面に塗布して得られる皮膜が被着材から剥がれ易く、一方30重量部を超えると接着剤組成物の水分散液の粘度が高くなり、塗工性が劣る。

【0022】アミノシランは、前記（メタ）アクリレート単量体の水性乳液を製造後に、該乳液に直接添加することもできるが、ポットライフを長くさせる点で、以下の方法によって接着剤組成物中に添加することが好ましい。すなわち、乳化すべき（メタ）アクリレート単量体の一部を用いて水性乳液を製造する。得られた水性乳液を攪拌しながら、該乳液中に、残余の（メタ）アクリレート単量体にアミノシランを溶解させた溶液を滴下する方法であり、乳化すべき（メタ）アクリレート単量体の10重量%以下の量の（メタ）アクリレート単量体にアミノシランを溶解させて、上記操作を行うことがさらに好ましい。

【0023】○本発明の接着剤組成物に配合し得るその他の物質

接着剤組成物の性能向上のために、例えば長時間のポットライフ性を保つ為に、銅クロロフィルナトリウム、エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム塩、チタン酸カリウム、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、2,4-ジニトロアニソールまたは2,6-ジターシャリーブチル-p-クレゾール等を組成物中に添加することができ、またボルトとナットの締め付けトルク調製剤としてシリカ微粉末、酸化チタン微粉末または無機質の中空微

粒子等を用いることができる。

【0024】○本発明の接着剤組成物の使用方法

被着材表面に、ロール転写式、ディップ式または手塗り等によって均一に塗布した後、熱風、赤外線または高周波等の方法により60~100℃に加熱することにより乾燥し、接着剤皮膜を形成させる。ボルトとナットの固着に使用する場合ならば、例えばM10ボルトについて説明すると、接着剤を15mmの幅で乾燥後の重量で50~150mg塗布し、80℃で20~30分間乾燥する。

【0025】

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げて本発明を更に詳しく説明する。なお、各例の接着剤組成物のネジへの接着性能の評価は、次の試験方法に依った。

（接着剤組成物のネジへの塗工）10mm径、長さ40mmのネジ（黄色クロメート処理ネジとステンレス・SUS304ネジの2種類を使用）に溝部が満たされるように、水中分散型接着剤組成物0.2gを均一に塗布し、次いで80℃で20分間乾燥を行い、ネジの表面に接着剤皮膜を形成した。

【0026】（接着性試験）前記接着剤皮膜が設けられたネジを300kg重・cmのトルクで、ナットを締め付け、その際に接着剤皮膜が脱落するかどうかを観察するとともに、23℃で24時間放置後の破壊トルクを測定した。測定は5個の試験体に対して行い、得られた5点のデータの平均値を測定値として示した。なお、接着剤を適用しないネジにおける上記条件で測定された破壊トルクすなわちブランク値は、280kg重・cmであった。

（ポットライフ試験）前記の塗工されたネジを50℃、相対湿度95%の状態に7日間放置した後、上記の接着性試験を行った。

【0027】実施例1

（1）（メタ）アクリレート単量体乳液の調製

2リットルビーカーに純水860g、ゴーセノールGM-14〔ケン化度86モル%、平均重合度1400の部分ケン化ポリビニルアルコール、日本合成化学工業（株）製〕100g、銅クロロフィル2gおよびオースルホ安息香酸イミド5gを仕込み水溶液にした。プロペラ型攪拌翼を用いて650rpm攪拌下にて、NK-BPE-200〔2,2ビス（4-（メタクリロキシ・ジエトキシ）フェニル）プロパン、新中村化学工業（株）製〕1000g、ジメチル-p-トルイジン5gおよびAQ-ナイロンA-90〔ジメチルアミノ置換型ナイロン、東レ（株）製〕20gを仕込み、2時間攪拌を続け（メタ）アクリレート単量体の水性乳液を得た。この乳液は粒径2~6 $\mu$ mの乳化粒子を有し、B型粘度計の6rpmで8000cpsの粘度であった。

【0028】（2）カプセル化された有機過酸化物の製造

1リットルフラスコに、37重量%濃度のホルマリン水溶液350g、尿素131gおよびトリエタノールアミ

ン1. 7gを仕込み、70℃にてプロベラ型攪拌翼を用いて300rpmで2時間攪拌しながら反応させることにより、pHが8.1でかつ溶液粘度が8.3cps (B型粘度計による20rpmでの測定)のプレポリマー水溶液(ジメチロール体35重量%)を得た。

【0029】次いで、上記プレポリマー水溶液257gと純水525gを2リットルビーカーに仕込み、1N硫酸水溶液でpHを2.6に調整した後、ベンゾイルパーオキシドの微粉末(平均粒径20μm)12.8gを投入し、40℃に昇温してホモジナイザーで9000rpmの攪拌下で6時間反応させた。その後さらに、プロベラ型攪拌翼を用いて300rpmの攪拌下で14時間反応を続けた。得られたスラリーを1Nの苛性ソーダ水溶液で中和し、純水およびメタノールで洗浄した固形分を40℃で乾燥し、マイクロカプセルを85.3g得た。得られたマイクロカプセルの粒径は5~30μmであり、内包物のベンゾイルパーオキシドの含有割合は15重量%であった。

#### 【0030】(3) 接着剤組成物の調製

前記(1)で得られた(メタ)アクリレート単量体乳液、カプセル化された有機過酸化物および3-アミノブ

【表1】

ロピルトリエトキシシラン40gを3リットルビーカーに入れ、ラボミキサーを用い2000rpmで5分間攪拌を行い、水性分散型接着剤組成物を得た。得られた接着剤組成物について、前記試験方法によって接着特性を評価した結果を表1に記す。

#### 【0031】比較例1

実施例1において、3-アミノプロピルトリエトキシシランを使用せずに、他の条件は実施例1と全く同様に操作して水性分散型接着剤組成物を得た。

#### 【0032】実施例2~3

3-アミノプロピルトリエトキシシランの使用量を変更させる以外の条件は、すべて実施例1と同様にして接着剤組成物を得た。

#### 実施例4

実施例1において、3-アミノプロピルトリエトキシシラン40gを、単量体のBPE-200の60gと混合して得られた混合物を、他の成分を用いて調製された単量体乳液に添加した以外は、すべて同例と同様に操作して接着剤組成物を得た。

#### 【0033】

【表1】

	実 施 例				比較例
	1	2	3	4	1
接着剤中の3-アミノプロピルトリエトキシシランの配合量	40g	5g	100g	40g	—
クローメート処理ネジによる破壊トルク(kg重cm)					
初期値	470	440	490	480	420
ポットライフ試験後	440	430	470	480	380
SUS304ネジによる破壊トルク(kg重cm)					
初期値	440	420	450	450	390
ポットライフ試験後	410	400	430	440	370
接着剤皮膜の脱離	無し	無し	無し	無し	発生

【0034】表1に示したとおり、本発明の実施例による接着剤皮膜は、ボルトとナットの締め付け時に剥離が起こらない。これに対して比較例1の接着剤組成物による皮膜では、塗布した皮膜の一部が脱落するために、接着強度が劣っている。また、実施例4は、実施例1と比較してボットライフが長いため、その接着性能はボットライフ試験後も初期値と比較してほとんど低下していない。

## 【0035】

【発明の効果】本発明の水性分散型接着剤組成物は、それを被着材表面に塗布して形成させた接着剤皮膜の被着材に対する密着性が優れ、例えばネジの弛み止め用接着剤として使用する場合に、ボルトまたはナットのネジ面上の接着皮膜が締め付け時に剥離しないため、高い接着強度が得られる。